

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-031173

(43)Date of publication of application : 08.02.1994

(51)Int.Cl.

B01J 27/22
B01D 53/36
B01J 27/224
B01J 27/24

(21)Application number : 04-207502

(71)Applicant : N E CHEMCAT CORP

(22)Date of filing : 10.07.1992

(72)Inventor : ITO MASARU
OZAKI YUKIO

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst for purification of exhaust gas having high activity, excellent in heat resistance and durability and effective in removal of NO_x by supporting iridium on a carrier made of at least one of a metal carbide and a metal nitride.

CONSTITUTION: Iridium is supported on a carrier made of at least one of a metal carbide and a metal nitride to obtain the objective catalyst for purification of exhaust gas. This catalyst is effective in removal of NO_x in exhaust gas contg. NO_x, HC, CO, etc., and having such a lean fuel-air ratio as A/F ≥ 17 from a lean burning gasoline engine or diesel engine and has a high rate of removal of NO_x and high stability over a long period of time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-31173

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/22		A 9342-4G		
B 0 1 D 53/36	1 0 2	D 9042-4D		
B 0 1 J 27/224		A 9342-4G		
27/24		A 9342-4G		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-207502

(22)出願日 平成4年(1992)7月10日

(71)出願人 000228198

エヌ・イーケムキャット株式会社
東京都港区浜松町2丁目4番1号

(72)発明者 伊藤 賢

千葉県市川市南大野2丁目4番B507

(72)発明者 小崎 幸雄

千葉県市川市新田3丁目6番14号エクセル
2番館303

(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガスの浄化方法

(57)【要約】

【構成】 金属炭化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも1種からなる担体上にイリジウムが担持されてなる触媒にして、酸化性成分の還元性成分に対する化学量論量より過剰の酸素の共存下での、排気ガス中の窒素酸化物の浄化用触媒。

【効果】 過剰のO₂を含有するリーンバーンガソリンエンジンあるいはディーゼルエンジン等のA/F=17以上の空燃比の希薄燃焼エンジンの排気ガス中のNO_xの浄化に有効である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属炭化物および金属窒化物から選ばれた少なくとも1種からなる担体上にイリジウムが担持されてなる排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 金属炭化物が炭化珪素および炭化チタンから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の触媒。

【請求項3】 金属窒化物が窒化チタンである請求項1記載の触媒。

【請求項4】 一定の形状に成形されるかまたは耐火性支持基質上にコートされてなる請求項1～3のいずれかに記載の触媒。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の触媒を空燃比A/Fが17以上の排気ガスと接触させることからなる、該排気ガスの浄化方法。

【請求項6】 請求項1～4に記載の触媒をリーンバーンガソリンエンジンの排気ガスと接触させることからなる、該排気ガスの浄化方法。

【請求項7】 請求項1～4に記載の触媒をディーゼルエンジンの排気ガスと接触させることからなる、該排気ガスの浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は内燃機関等の排気ガス浄化用触媒に関し、特に内燃機関等から排出される窒素酸化物の浄化に適した触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】内燃機関等から排出される窒素酸化物(NO_x)は、光化学スモッグや酸性雨の原因となり、その発生源からの除去が緊急の課題である。従来、火力発電所等の大規模固定発生源からの排気ガスに対しては、アンモニアを添加し、 TiO_2 、 $-\text{V}_2\text{O}_5$ 系の触媒を用いる選択的接触還元法が用いられてきた。また、自動車等のガソリンエンジンからの排気ガスに対しては、空燃比を化学量論量($\text{A/F}=14.6$)付近に制御して、 $\text{Pt-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系触媒を用いて、 NO_x と一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)とを、同時に除去する三元触媒(TWC)法が適用されてきた。

【0003】他方、近年地球温暖化防止へ向け、二酸化炭素(CO_2)の排出抑制が必要となり、希薄燃焼ガソリンエンジン(リーンバーンガソリンエンジン)の実用化が要望されているが、この排気ガスの処理には三元触媒は有効ではない。また、ディーゼルエンジンは本来希薄燃焼方式であるが、この排気ガス中の浮遊粒子状物質と NO_x の除去は緊急の課題となっている。このようなリーンバーンガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等の希薄燃焼方式のエンジンを総称してリーンバーンエンジンと呼ぶ。

【0004】リーンバーンエンジンの排気ガス中には、 HC 、 CO および水素(H_2)等の還元性成分の酸化に必要

な化学量論量より過剰の酸化剤、酸素(O_2)および NO_x 、特に高濃度の酸素が、空燃比 $\text{A/F}=17$ 以上になるほど存在する。この過剰酸素共存下、排気ガス中の NO_x を、アンモニア等の特殊な還元剤を添加しないで、選択的に除去することは永年の課題であった。

【0005】かつて、アルミナ(Al_2O_3)等の多孔質無機酸化物に担持されたイリジウム(Ir)触媒による、過剰酸素共存排気ガス中の NO_x 浄化が提案された(特公昭56-54173号、特公昭57-13328号、米国特許第4039622号(1977))。しかし、これらの公告公報および米国特許の実施例では、排気ガス中の酸素濃度3%以下、 A/F 換算で17未満の条件での触媒性能しか示されず、上記の $\text{A/F}=17$ 以上の過剰酸素を含むリーンバーンエンジンの排気ガス中の NO_x 浄化に対しては選択性、寿命とも不十分であった。

【0006】この様なリーンバーンエンジンの排気ガスの NO_x 浄化に対して、近年になって、銅(Cu)等の遷移金属をイオン交換担持したアルミノシリケート(米国特許第4297328号、特開昭63-100919号)、メタロシリケート(特開平3-127628号、特開平3-229620号)あるいはシリコアルミノフォスフェート触媒(特開平1-112488号)等(以下、メタロシリケート系触媒と総称)が、一定の選択性を有することが報告された。しかし、これらの触媒は、 NO_x 浄化の有効温度範囲が狭く限定されていたり、 $650\sim 700^\circ\text{C}$ 程度の高温下では排気ガス中に含まれる水蒸気のために数時間で不可逆な劣化が起こり、活性低下が著しい等の致命的な欠点がある。

【0007】

【発明の解決すべき課題】本発明は上記従来触媒の課題を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、化学量論量より過剰の酸素が共存する排気ガス、特に空燃比 $\text{A/F}=17$ 以上の過剰酸素が共存するリーンバーンエンジンの排気ガスに対して、高活性でかつ耐熱性、耐久性に優れ、 NO_x 除去に有効な排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属炭化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも1種からなる担体上にイリジウムが担持されてなる触媒が、かかる課題を解決するものであることを見出した。

【0009】担体

本発明の触媒の担体としては、金属炭化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも1種が使用される。金属炭化物としては、例えば炭化珪素、炭化チタン、炭化硼素、炭化バナジウム、炭化タンタル等が挙げられ、金属窒化物としては例えば窒化チタン、窒化クロム、窒化ジルコニウム等が挙げられる。これらは1種単独で使用しても良いし、2種以上を組合せて使用しても良い。上に例示の中でも、好ましくは炭化珪素、炭化チタンもしくは窒化チタン、またはこれら2種以上の組合せである。

る。その結果、排気ガス中のNOx が効果的に除去されるものと考えられる。

【0019】

【実施例】以下、実施例、比較例および性能評価例により、本発明をさらに詳細に説明する。ただし本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0020】〔実施例1〕

Ir担持炭化珪素ウィスカー触媒の製造

(a) 粉末担体へのIrの担持 (A法)

5 L (リットル) ビーカーに脱イオン水 3.0 L を入れこれに炭化珪素 (SiC) ウィスカー (東海カーボン製、直径 0.3~0.6 μm 、長さ 5~15 μm 、BET比表面積 3 m^2/g) 100 g を投入、なじませ、このスラリーを十分攪拌しながら、塩化イリジウム酸 (H_2IrCl_6) の脱イオン水溶液 100 ml (Ir分 0.5 g) を滴下した。得られたスラリーをスチームジャケット付きディッシュに入れゆっくり攪拌しながら加熱し蒸発乾固させた。得られた固体を 105°C で乾燥後、粉碎し、粉末を磁製トレイに入れ焼成炉中において空気雰囲気下、750°C で 1 時間焼成した。次いで、10% 水蒸気を含む空気気流下 800°C で 1 時間焼成し、同気流下 300°C まで放冷後、乾燥空気に切り換え室温まで放冷し、Ir担持炭化珪素ウィスカー粉末を得た。

【0021】(b) ハニカムへのウオッシュコート

(a) で得られた触媒粉末 30 g に 30% シリカゾル 2.0 g と脱イオン水 50 ml とを添加し、ボールミルで 16 時間混練した。得られたスラリーに市販の 400セルのコーゼライトハニカムからくり貫かれた直径 2.54 センチメートル、長さ 6.35 cm のコアピースを浸漬し、引き上げ後、余分のスラリーをエアブローで除去し乾燥後、500°C で 30 時間焼成した。ハニカム 1 L 当たりドライ換算で 80 g の触媒をコートしたIr担持炭化珪素触媒ハニカム (1) を得た。

【0022】〔実施例2〕

Ir担持金属炭化物触媒およびIr担持金属窒化物触媒の製造

実施例1の担体炭化珪素ウィスカーの代わりに、炭化珪素粉末 (カーボラダム製、グリーン #4000)、炭化チタン (TiC) 粉末 (マクロ製、粒径 0.8~1 μm) および窒化チタン (TiN) 粉末 (マクロ製、粒径 1.5~2 μm) を用いる以外は、実施例1 (a) および (b) と同様にして、それぞれIr担持炭化珪素触媒 (2)、Ir担持炭化チタン触媒 (3) およびIr担持窒化チタン触媒 (4) を得た。

【0023】〔実施例3〕

Ir担持炭化珪素触媒の製造 (B法)

(a) 炭化珪素粉末のウオッシュコート

実施例1 (b) の触媒粉末の代わりに、炭化珪素粉末を用いる以外は実施例1 (b) と同様にして、ハニカム 1 L 当たりドライ換算で 80 g の炭化珪素をコートしたハニカムコアピースを得た。

(b) Irの担持

Ir分 0.27 g を含む塩化イリジウム酸の脱イオン水溶液 100 ml に実施例3 (a) で得られた炭化珪素コート済みハニカムコアピースを浸漬し室温にて 3 時間保持、吸水率分のIr溶液を含浸させた。エアブローで余分のIr溶液を除去、乾燥した後空气中 750°C で 1 時間保持し、Ir担持炭化珪素触媒ハニカム (5) を得た。

【0024】〔実施例4〕

Ir担持炭化珪素触媒の製造 (C法)

実施例3 で得られたIr担持触媒ハニカム (5) を水素気流中 300°C で 2 時間保持し、水素還元処理し、Ir担持炭化珪素触媒ハニカム (6) を得た。

【0025】〔実施例5〕

Ir担持炭化珪素触媒の製造

実施例1 (a) において、塩化イリジウム酸水溶液から炭化珪素ウィスカー 100 g に担持させるIrの量を 0.5 g から、それぞれ 0.125 g、0.75 g および 1.5 g へと変えた以外は、実施例1 (a) および (b) と同様にして、ドライ換算での触媒コート量がそれぞれ 0.1 g/L、0.6 g/L および 1.2 g/L であるIr担持炭化珪素触媒ハニカム (7)、(8) および (9) を得た。

【0026】〔比較例1〕

Ir担持 γ -アルミナ触媒の製造

実施例3 (a) において担体である炭化珪素粉末の代わりに γ -アルミナ粉末 (住友化学製、KHA24、BET比表面積 160 m^2/g) を用いた以外は実施例3 (a) と同様にして γ -アルミナコートハニカムを得、これに実施例3 (b) と同様にIr塩溶液を含浸した後、空气中で 500°C、4 時間焼成し、Ir担持 γ -アルミナ触媒ハニカム (10) を得た。 γ -アルミナ粉末の代わりに、担体としてアナターゼチタニア粉末 (ローヌ・ブーラン製、BET比表面積 75 m^2/g) またはシリカ・アルミナ粉末 (水沢化学製、BET比表面積 110 m^2/g) を用いた以外は上と同様にして、それぞれ、Ir担持チタニア触媒ハニカム (11) およびIr担持シリカ・アルミナ触媒ハニカム (12) を得た。

【0027】〔比較例2〕

Ir担持ZSM-5 触媒の製造

ロールマンとヴァルヨスキーの方法 (L.D. Rollmann and E.W. Valyocsik, Inorg. Synthesis, 22(1982), 67~68) に従ってH型アルミノシリケートゼオライトZSM-5 粉末 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 75、BET比表面積 430 m^2/g) を得た。このZSM-5 粉末 100 g を 0.036 M のIr錯塩 [$\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5$], $]\text{Cl}_2$ 脱イオン水溶液 2000 ml 中にスラリー化し室温下 16 時間攪拌した後、濾過洗浄、乾燥後、空气中 500°C で 30 分焼成し、0.6% Ir担持 (Ir^{3+} 基準イオン交換率 22%) ZSM-5 粉末を得、これをハニカムにコートしてIr担持触媒ハニカム (13) を得た。

【0028】〔比較例3〕

銅イオン交換ZSM-5 触媒の製造

比較例2 で用いたZSM-5 粉末 100 g を 0.03 M の酢酸銅/

脱イオン水溶液2000ml中にスラリー化し、室温下16時間攪拌した後濾過洗浄乾燥し、空气中 500°C 30分間焼成して 1.2% Cu担持 (Cu²⁺ 基準イオン交換率95%) ZSM-5 粉末を得、これをハニカムにコートしてCu担持ZSM-5 触媒ハニカム(14)を得た。

【0029】〔比較例4〕

白金担持炭化珪素触媒、パラジウム担持炭化珪素触媒およびRh担持炭化珪素触媒の製造

実施例3(a)と同様にして80g/Lの炭化珪素をコートしたハニカムを得、これに実施例3(b)のIr 0.27gの代わりに、Pt分0.27gを含む塩化白金酸水溶液100ml、Pd分0.27gを含む塩化パラジウムの塩酸水溶液 100mlあるいはRh分0.27gを含む塩化ロジウム水溶液 100mlを用いて、それぞれPt、PdまたはRhを含浸担持させた後、空气中 500°C、4時間焼成し、Pt担持炭化珪素触媒(15)、Pd担持炭化珪素触媒(16)およびRh担持炭化珪素触媒(17)を得た。

【0030】〔比較例5〕

Pt-Rh担持アルミナ触媒(TWC)の製造

BE T比表面積 150m²/g、平均粒子径30μを有する活性アルミナ 120gをミキサーに入れ攪拌しながら、白金 2.0gを含む水酸化白金のアンミン水溶液30mlを少量ずつ滴下し均一に分散担持させた。次いでロジウム0.41gを含む硝酸ロジウム水溶液15mlを少量ずつ滴下し均一に分散担持させた後、25%酢酸10mlを少量ずつ滴下し、1.7%Pt-0.34%Rh担持アルミナ粉末(Pt/Rh重量比=5/1)を調製した。これを実施例1(b)と同様に処理してPt-Rh/Al₂O₃触媒ハニカム(18)を得た。

【0031】〔性能評価例1〕

リーンバーンエンジン排気モデルガスによる浄化性能および耐久性評価

本発明の実施例の触媒(1)および比較例の触媒(14)の各々について、リーンバーンエンジン排気モデルガスとして、NO 500ppm (以下、ガス成分濃度は特に断らない限り、容積濃度で示す)、プロピレンC₃H₆ 1500ppm、CO 1000ppm、H₂O 10%、CO₂ 10%、O₂ 5%、お

よび残部N₂からなる混合ガス(A/F=19相当)を、それぞれの触媒の直径2.54cm×長さ6.35cmの400セルのハルカムピース上にSV 40,000/hrで供給し、触媒層入口ガス温度を、30°C/minの昇温速度で200°Cから500°Cまで上昇させながら、NOの浄化性能を調べた(モードA)。450°CにおけるNOの浄化率は触媒(1) 65%、触媒(14)76%であった。次いで、各触媒を10% H₂O + 90% 空気の混合ガス流通下 800°Cで5時間エージング処理した後、再び上記モードAで性能評価した。450°CにおけるNO浄化率は、触媒(1) 74%、触媒(14)12%であった。

【0032】図1に触媒(1)と触媒(14)のNO浄化性能のエージング時間依存性を示す。この結果によると、比較例のCuイオン交換ZSM-5触媒(14)は初期段階では高活性を示すものの、水蒸気共存下 800°Cでの加熱エージングにより急速に失活してしまうのに対し、本発明の実施例の触媒は失活せず、むしろNO浄化率の向上が認められた。

【0033】表1に、本発明の実施例の触媒(1)~(9)および比較例の触媒(10)~(18)についての、10%水蒸気共存空気流通下、800°C、5時間のエージング後のモードAによる、触媒層入り口温度 450°CにおけるNO浄化率を示す。表1によると、次の結果が判明した。触媒(1)以外の実施例の触媒(2)~(9)もまた、エージング後高いNO浄化性能を示した。

【0034】従来例に当たる比較例1の、高比表面積・多孔性の金属酸化物担体に担持されたIr触媒(10)~(12)および比較例2のIr担持ゼオライト触媒(13)は、800°Cでの加熱エージング後、18~38%程度の不十分なNO浄化性能しか示さない。また、本発明の触媒と担体が同一であるが担持された元素がIr以外の貴金属Pt、PdあるいはRhである、比較例4の触媒(15)~(17)は、NO浄化率は著しく低い。また、従来のPt-Rh/Al₂O₃三元触媒もモードAのごとき空燃比が大きい希薄燃焼の条件下では、殆どNO浄化活性を示さない。

【0035】

【表1】

各種触媒の800℃サーマルエージング後のNO浄化性能

	触媒タイプ (触媒No.)	800℃エージング後の NO浄化率 (%)
実施例 1	Ir/SiC(1)	74
実施例 2	Ir/SiC(2)	72
	Ir/TiC(3)	63
	Ir/TiN(4)	59
実施例 3	Ir/SiC(5)	70
実施例 4	Ir/SiC(6)	68
実施例 5	Ir/SiC(7)	57
	Ir/SiC(8)	75
	Ir/SiC(9)	66
比較例 1	Ir/ γ -Al ₂ O ₃ (10)	38
	Ir/TiO ₂ (11)	31
	Ir/SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ (12)	26
比較例 2	Ir/ZSM-5(13)	18
比較例 3	Cu/ZSM-5(14)	12
比較例 4	Pt/SiC(15)	6
	Pd/SiC(16)	4
	Rh/SiC(17)	3
比較例 5	Pt-Rh/Al ₂ O ₃ (18)	8

注1) リーンバーンエンジン排気モデルガス評価条件

ガス組成: NO 500ppm
 C₃H₆ 1500ppm
 CO 1000ppm
 H₂O 10%
 CO₂ 10%
 O₂ 5%
 N₂ バランス
 SV 40,000/hr

注2) エージング条件

10% H₂O + バランスAir 流通下、800℃、5時間

【0036】〔性能評価例2〕

NOとHCの反応と、O₂とHCの反応との速度論的分割

本発明の実施例1の触媒(1)と比較例1の触媒(10)および比較例3の触媒(14)の各々について、10%水蒸気共存空気中5時間エージング後、HCとNOの反応と、HCとO₂の反応との間での速度論的分割 (Kinetic Partitionin

g) の評価を行った。各触媒の直径2.54cm×長さ6.35cmのハニカム触媒層に、NO 500ppm、O₂ 3%、プロピレン0~3000ppm および残部N₂ からなる組成の排気モデルガス (A/F=17相当) を、SV 40,000/hr で供給し、供給ガス中のプロピレン濃度を0から3000ppm まで段階的に増加させ、各段階における定常状態でのNOとO

、の転化率を測定した。その結果を図2に示す。図2において、横軸は O_2 の転化率を示し、縦軸はNOの浄化率を示す。

【0037】図2の結果によると、本発明の実施例の触媒の性能プロットから得られる曲線は対角線のかかなり上にあり、対角線の下にある比較例1の触媒や横軸に殆ど並行な比較例3の触媒に比べて、HCとNOの反応の選択性が著しく高いことがわかる。

【0038】

【発明の効果】本発明の触媒はNO_x、HC、CO等を含む内燃機関等の排気ガス処理に適用され、特にHC、CO、H₂等の還元剤に対し化学量論量を超える量の O_2 を含有する排気ガス中のNO_xの浄化に有効である。リーンバーンガソリンエンジンの排気ガス中には一般に、2～8%の O_2 と数百～数千ppmのNO_xとともに数百～数千ppmのHCおよび数百から数千ppmのCOが含有され、これが本発明の触媒と接触することにより、触媒層入口排気ガス温度250℃より650℃以上までの広い温度範囲に亘って50%以上の高いNO_x浄化率が達成される。またディーゼルエンジン排気ガス中には、通常 O_2 は5～15%も含有され、百～数百ppmのNO_xを数十～百ppm程度のHCおよび数百ppmのCOと選択的に反応させる事は相当の困難さを伴うが、この排気系にメタン換算濃度数百～千数百ppm *

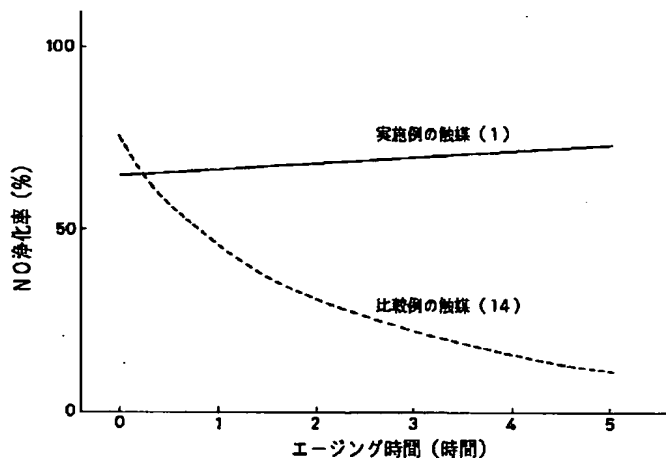
*に相当する未燃の燃料を添加した後、本発明の触媒と接触させるシステムを採用すれば、ディーゼル排気に対しても50%以上のNO_x浄化率が達成される。通常これらのリーンバーンエンジン排気ガス中には燃料の酸化生成物として5～15%程度の水分が含まれる。本発明の触媒は、水分共存のリーンバーンエンジン排気ガスに対して800～850℃程度までは安定に機能し、耐熱性が大幅に向上している。以上説明したように、本発明の触媒はNO_x、HC、CO等を含有する排気ガス、特に、過剰の O_2 を含有するリーンバーンガソリンエンジンあるいはディーゼルエンジン等のA/F=17以上の空燃比リーンの排気ガス中のNO_xの浄化に有効であり、高いNO_x浄化率と長期安定性を有するために、これを用いた排気ガス浄化システムの効果は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1に本発明の実施例の触媒と比較例の触媒の水蒸気共存空気中800℃でサーマルエージングさせた際の、リーンバーンエンジン排気モデルガス評価におけるNO浄化率の、エージング時間に対する依存性を示す。

【図2】図2に本発明の実施例の触媒と比較例の触媒のエージング後の、HCとNOの反応とHCと O_2 の反応との速度論的分割の結果を示す。

【図1】



【図2】

